an Rohmaterial, was auch für meine z. Z. rein hodegetischen Ziele nebensächlich ist.

Fruct. anethi graveolentis gaben ebenso behandelt eine reiche Ausbeute eines Aminalaunes.

Notiz über den Geschmack der Heracleumarten.

Von Demselben.

Bei einer Verarbeitung der Saamen von *Heracleum asperum* entwickelte sich ein penetranter Hopfengeruch, es interessirte mich desshalb sehr, weil ein Herr Dr. Reimers mir mittheilte, dass vor 25 Jahren in der Wismarer Gegend die Bierbrauer *Heracleum Sphondilium* hätten sammeln lassen, als Zusatz zum Bier.

Die relative Empfindlichkeit der Carbol- und Salicylsäurereactionen.

Von Prof. Aug. Almén in Upsala.

(Aus den Upsala Läkareförenings Förhandlingar. Bd. XI. H. 5 mitgetheilt von Th. Husemann.)

Bei einer pharmaceutisch-chemischen Vorlesung über *Solutio Acidi phenylici*, deren Eigenschaften und Erkennung schien mir eine Reaction auf Phenol, empfindlicher als die gewöhnliche mit Eisenchlorid, ein dringendes Bedürfniss zu sein, weil der Gebrauch von Phenol nunmehr allgemein ist und das Mittel ausserdem toxikologisches Interesse hat. Die Zeit erlaubte mir nicht in der periodischen Literatur die neuesten Reactionen aufzusuchen, sondern ich begnügte mich damit, das Verhalten einer verdünnten Phenollösung zu den Reagentien zu prüfen, welche fertig auf dem Brette standen. Dabei fand ich, dass man mit Millon's Reagens auf eine einfache und sichere Art Phenol erkennen konnte, sogar bei einer Verdünnung mit Wasser weit über die Grenze hinaus, wo der Nachweis des Phenols mit andern Reagentien aufhört.

.

Fortgesetzte Versuche zeigten sodann, dass dieselbe Reaction gleich brauchbar bei Prüfung auf Salicylsäure war, und da ich schon 1869 die Anwesenheit einer abnormen Menge Phenol in Menschenurin nach äusserlichem Gebrauche von Carbolsäure darlegte und Millon's Reagens sich ungleich empfindlicher als andere beim Aufsuchen von kleinen Spuren Phenol zeigte, versuchte ich, ob man nicht hiermit die Anwesenheit von irgend einem phenolbildenden Stoffe im normalen Menschenurin nachweisen könne, was sogleich mit dem besten Erfolge gekrönt wurde. Auch im Blute bei Pferden und Ochsen kommt ein Stoff vor, welcher bei dieser Reaction sich auf die gleiche Art wie Phenol verhält.

Wegen der beabsichtigten Veröffentlichung meiner mündlichen Mittheilung hierüber im ärztlichen Vereine war ich gezwungen, die Literatur dieses Stoffes weiter nachzusehen, wobei ich fand, dass die Frage über das Vorkommen eines phenolbildenden Stoffes im Urin und auch im Blutserum vielen Untersuchungen unterzogen wurde und ein bedeutend erhöhtes Interesse wach rief, ebenso dass einige Reactionen auf Phenol in den letzten Jahren in Gebrauch kamen, mit welchen ich nicht vertraut war. Alles dies veranlasste mich, über deren relative Empfindlichkeit Vergleiche anzustellen, welche im Folgenden mitgetheilt werden, in der Hoffnung, hierdurch eine Anleitung bei Untersuchungen über die Anwesenheit des Phenols zu geben, wobei die neue Reaction mit Millon's Reagens, welche an Empfindlichkeit weit die vorher bekannten Reactionen übertrifft, am meisten anwendbar sein dürfte.

Zunächst dürfte die Erklärung mitgetheilt werden, dass ein und dieselbe Phenol- oder Carbolsäure (*Acidum phenylicum* Calverts Sorte I.), welche bei genauer Prüfung besonders rein befunden wurde, obgleich sie unter Verwahrung wie gewöhnlich eine rothe Farbe annahm, zu allen vergleichenden Versuchen benutzt wurde. Zwei andere Sorten von Carbolsäure aus deutschen Fabriken verhielten sich übrigens ebenso, wurden jedoch nicht zu quantitativen Vergleichen angewendet.

Da man gewöhnlich Phenol im Urin und andern Mischungen, welche nicht unmittelbar auf Phenol geprüft werden können, im Destillate nach Zusatz von starken Mineralsäuren sucht, so habe ich auch diesen Vergleich zwischen der relativen Empfindlichkeit der verschiedenen Reactionen mit Lösungen des oben erwähnten Phenols in destillirtem Wasser angestellt, wobei 1 Gramm Acidum phenylicum in 1 Liter destillirtem Wasser gelöst wurde, wovon sodann durch Verdünnung mit mehr destillirtem Wasser andere Lösungen von angegebener Stärke bereitet wurden.

I. Phenolreaction mit Eisenchlorid.

Eine verdünnte Phenollösung giebt bekanntlich mit Eisenchlorid eine schöne violette Farbe, welche dauernd anhält, wenn das Phenol rein ist. Von einer Eisenchloridlösung aus 1 Th. krystallisirtem Salz auf 19 Th. Wasser wurde sehr wenig, 1 bis 2 Tropfen und noch weniger, bei sehr starker Verdünnung bei jedem Versuche, welcher im gewöhnlichen Proberohr mit ungefähr 20 Cc. Phenollösung ausgeführt wird, angewendet. Ein grösserer Ueberschuss von Eisenchlorid schadet der Reaction und kann die Farbe zerstören, was auch bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Ammoniak geschieht. Versuche, vermittelt Schütteln der gefärbten Lösung mit Aether die Farbe zu fixiren und die Empfindlichkeit der Reaction zu vermehren, missglückten.

In Hinsicht auf die Empfindlichkeit der Reaction mag erwähnt werden, dass bei Prüfung von ungefähr 20 Cc. Phenollösung eine schöne dauerhafte und intensiv violette Farbe mit 1 Th. Phenol auf 1000 Th. destillirtem Wasser erhalten wurde, eine ebenfalls sichere und deutliche Reaction mit 1 auf 2000, eine Andeutung auf Violett bei 1 Phenol auf 3000 Wasser, dahingegen konnte keine Spur von Phenol mit Eisenchlorid bei einer Verdünnung von 1 Th. auf 4000 nachgewiesen werden. Als Grenze für die Empfindlichkeit dieser Reaction dürfte deshalb 1 Th. Phenol auf 3000 Wasser anzugeben sein.

II. Phenolreaction mit Ammoniak und unterchlorigsaurem Natron.

Wird eine ammoniakalische Phenollösung mit unterchlorigsaurem Natron erwärmt, so erhält man eine intensiv blaue und auch dauerhafte Farbe, welche bei Zusatz von Säure roth wird und durch Alkalien ihre frühere Farbe zurückbekommt. Entwickelt sich freies Chlor bei Zusatz von Säure und besonders, wenn die Lösung warm ist, so wird die Farbe zerstört. Findet sich viel Phenol, z. B. $\frac{1}{1000}$, so kann die Menge des Ammoniaks und unterchlorigsauren Natrons recht bedeutend wechseln, ohne dass die Reaction besonders davon leidet. Sind die Phenollösungen dagegen sehr verdünnt, so muss die Reaction mit Umsicht ausgeführt werden, wobei Mangel an Ammoniak viel schädlicher als ein Ueberschuss ist, während dagegen ein Ueberschuss an unterchlorigsaurem Natron schädlich wirkt und die Reaction ganz zerstören kann. Die besten Resultate sind mit sehr verdünnten Phenollösungen bei Zusatz von ungefähr 10 Tropfen Ammoniak von 10 % NH^3 erreicht worden.

Diese Reaction wird nebenher von Neubauer in Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie 10. 102 erwähnt und im folgenden Jahrgange mehr im Detail nach Salkowski referirt, welcher Chlorkalk und Ammoniak benutzt, wovon $\frac{1}{4}$ vom Volumen der Phenollösung angewendet wurde, welches jedoch wieder bei stark verdünnter Lösung und Gebrauch von unterchlorigsaurem Natron zu viel zu sein scheint. Nach Salkowski wird bei vorsichtig ausgeführter Reaction eine sehr starke Blaufärbung bei $\frac{1}{4000}$ erhalten, während absolut keine Reaction mit Eisenchlorid bei $\frac{1}{2000}$ entsteht. Mit Eisenchlorid erhielt ich dagegen eine freilich sehr schwache, aber sehr deutliche Reaction mit $\frac{1}{3000}$, während ich mit Ammoniak und unterchlorigsaurem Natron $\frac{1}{5000}$ Phenol nachweisen konnte.

Von unterchlorigsaurem Natron wurde eine ziemlich concentrirte Lösung angewendet, aus Chlorkalk durch Reiben mit Wasser, Filtriren, Füllen mit kohlensaurem Natron und neuem Filtriren, nachdem die voluminöse Fällung von kohlen-

saurem Kalk gering und krystallinisch wurde, bereitet. Zu jeder Probe auf Phenol wurde hiervon ganz wenig angewendet; 3—5 Tropfen, weil ein Ueberschuss davon, z. B. 10—20 Tropfen bei verdünnten Phenollösungen schädlich wirkt; die Farbe wird dann blaugrün, schmutzig gelb und verschwindet bald, ja bei sehr verdünnten Phenollösungen bleibt sie ganz aus und die Reaction missglückt. Nach Zusatz von unterchlorigsaurem Natron wird die Mischung bis zum Aufkochen erhitzt, wo dann die blaue Farbe gewöhnlich sogleich hervortritt, obgleich ihre Intensität nach einiger Zeit bedeutend vermehrt wird. Sind die Lösungen äusserst verdünnt, so tritt die blaue Farbe erst mehrere Stunden nach dem Erhitzen hervor, ja bisweilen erst am folgenden Tage.

Hinsichtlich der Empfindlichkeit der Reaction mag erwähnt werden, dass bei Anwendung von ungefähr 20 Cc. zu jeder Probe besonders schöne Reactionen bei einer Verdünnung von $\frac{1}{1000}$ und $\frac{1}{5000}$ Phenol erhalten wurden. Viel schwächere Reactionen, aber doch nach einiger Zeit ziemlich schöne blaue Farben zeigten sich bei Verdünnungen von $\frac{1}{10000}$ und $\frac{1}{15000}$ Phenol. Bei Verdünnungen von $\frac{1}{30000}$ und $\frac{1}{50000}$ wurde im Anfange keine Farbenveränderung wahrgenommen, aber schon 15 Min. nach Erhitzen erschien die Farbe längs des Proberohrs deutlich grünblau und wurde dies nachher noch mehr. Keine Reaction oder Farbenveränderung erschien lange Zeit bei $\frac{1}{40000}$ und $\frac{1}{50000}$ Verdünnung, aber nach 24 St. hatte auch diese Probe eine froilich schwache, aber deutlich und leicht erkennbare blaue Farbe angenommen. Mit $\frac{1}{60000}$ missglückte die Reaction und dürfte $\frac{1}{50000}$ die grösste Verdünnung von Phenol sein, welche mit dieser Reaction wiedererkannt werden kann, obgleich dieselbe auch bei dieser grossen Verdünnung bisweilen missglückt. Dieselbe Reaction, aber ohne Erwärmung ausgeführt, indem die Phenolmischung im offenen Spitz- oder Weinglase in Berührung mit der Luft gelassen wurde, gab erst nach längerer Zeit eine mehr oder minder stark blaue Farbe und mit sehr verdünnten Phenollösungen trat diese erst nach 1—2 Tagen ein. Die Empfindlichkeit war etwas schwächer als die vorher

angegebene, weshalb ich vorziehe, die Prüfung mittelst Erwärmung auszuführen, wobei das Resultat jedoch nicht sogleich beurtheilt werden darf, sondern die Mischung erst einige Zeit stehen bleiben muss.

III. Phenolreaction mit Anilin und unterchlorigsaurem Natron.

In der *Revue méd. de l'Est* 1874. 10. p. 359 hat Jacquemin seine jetzt bereits in viele andere Zeitschriften übergegangene Carbolsäurereaction angegeben, welche auf der Ueberführung von Phenol in erythrophenylsaurer Natrium beruht. Wird Carbolsäure mit ihrem gleichen Gewicht Anilin und sodann unterchlorigsaurem Natron versetzt, so erhält man eine dunkelblaue, reine und beständige Farbe, welche von Säuren roth und bei Sättigung mit Alkali blau wird. Die Reaction wird als äusserst empfindlich bezeichnet und sollen verschiedene organische Stoffe, wie Spiritus, Fett u. s. w. derselben nicht schaden.

Gegen die Reaction wird eingewendet, dass das Anilin allein, auch ohne Zusatz von Phenol von unterchlorigsaurem Natron blau gefärbt wird. Ebenso geben sehr verdünnte Anilininlösungen bekanntlich mit unterchlorigsaurem Natron violette Farbe, welche bald schmutzig gelb und zerstört wird. Ohne sonderliche Schwierigkeit kann man deshalb im gewöhnlichen Falle und wenn die Phenollösung nicht ausserordentlich verdünnt ist, die unechte Anilinfarbe von der echten reinen blauen Phenolfarbe, welche übrigens von Säuren roth und von Alkalien blau wird, unterscheiden. Wird indessen ganz wenig unterchlorigsaures Natron angewendet, und dies ist nothwendig, wenn die Reaction mit sehr verdünnten Phenollösungen glücken soll, so nehmen Phenol und Anilin einerlei Farbe an und kann es $\frac{1}{2}$ — 2 Stunden währen, ehe die blauviolette Farbe des Anilins verschwunden ist, während die schmutziggelbe noch 24 Std. zurückbleiben kann, welches alles unstreitbar wesentlich die Anwendbarkeit und den Werth der Reaction verringert. Ein Ueberschuss an unterchlorigsaurem Natron ist bei dieser wie bei der vorhergehenden Reac-

tion schädlich und habe ich mit 3—4 Tropfen die besten Resultate erhalten. Die Versuche habe ich im Spitzglase mit 30—40 Cc. ausgeführt. Wenn die Mischung nicht umgerührt, sondern nach Zusatz von unterchlorigsaurem Natron in Ruhe gelassen wird, beginnt die blaue Farbe bei starker Phenolverdünnung nach oben zu auf der Oberfläche und verbreitet sich sodann langsam nach unten. Die Reaction ist übrigens bei starker Verdünnung etwas verwickelt und launenhaft. Mit Hinsicht auf die Empfindlichkeit mag erwähnt werden, dass es bisweilen nach 5—24 Std. glückt, eine schwache Farbe bei Verdünnung von $\frac{1}{50000}$ und $\frac{1}{60000}$ Phenol zu erhalten. Obgleich die Probe also etwas empfindlicher als die vorhergehende mit Ammoniak und unterchlorigsaurem Natron sein dürfte, ziehe ich doch die letzterwähnte als weniger tückisch und weit sicherer vor.

IV. Phenolreaction mit Bromwasser.

Bekanntlich hat Landolt gezeigt, dass ein Ueberschuss von Bromwasser auch in verdünnter Phenollösung eine krystallinische Fällung von Tribromphenol giebt, welche Reaction seither viel angewendet wurde, nicht bloss beim Aufsuchen von Phenol, sondern auch zu seiner quantitativen Bestimmung. In Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. XI. p. 92 wird die Reaction erwähnt und auch die Notiz mitgetheilt, dass unbedeutende Niederschläge in Alkalien sich lösen, ohne dass sie aufs Neue mit Chlorwasserstoffsäure gefällt werden, worin die Fällung löslich ist, wesshalb auch stark saure Flüssigkeiten vor der Prüfung auf Phenol beinahe neutralisirt werden müssen. Die Reaction wird als so empfindlich bezeichnet, dass eine sehr deutliche Trübung bei $\frac{1}{44000}$ Verdünnung entstehe, bei $\frac{1}{55000}$ tritt freilich keine Trübung ein, aber nach einigen Stunden erscheint eine krystallinische Fällung, welche auch bei $\frac{1}{57000}$ Phenol gebildet wird.

Bei meinen Versuchen wurden etwa 20 Cc. der verdünnten Phenollösung mit so viel concentrirtem Bromwasser versetzt, dass die Mischung eine stark rothgelbe und dauerhafte Bromfarbe annahm. Bei einer Verdünnung von einem

Theil Phenol auf 5000, 10000, 15000 und 20000 Th. dest. Wasser wurde die Mischung alsbald milchigtrübe und diese Trübung verwandelte sich in wenigen Minuten in einen weissgelben, krystallinischen, gewöhnlich glänzenden Niederschlag. Bei $\frac{1}{30000}$ Phenol war der Niederschlag ganz unbedeutend, mehr opalisirend und verschwand beim Umschütteln, um kurz darauf wieder als feiner, beim Umschütteln glänzender Niederschlag aufzutreten. Fast genau so war das Aussehn bei $\frac{1}{40000}$, und bei $\frac{1}{50000}$ trat nach $\frac{1}{2}$ Stunde ein geringeres, aber gröberes krystallinisches Präcipitat auf. Bei $\frac{1}{60000}$ wurde nach 24 Std. ebenfalls eine höchst geringe Fällung, welche unter dem Mikroskop leicht als Tribromphenol zu identificiren war, erhalten. Bei einer stärkeren Verdünnung trat die Reaction auf Phenol nicht einmal nach 2 bis 3 Tagen auf.

Der Niederschlag von Tribromphenol bietet unter dem Mikroskope bei starker Vergrösserung so charakteristische Formen, dass er leicht identificirt werden kann, zumal wenn er sich langsam in Lösungen von $\frac{1}{30000}$ oder darüber bildet. In concentrirten Lösungen besteht das Präcipitat aus äusserst kleinen Krystallen, gewöhnlich feinen, oft zu Sternen vereinigten Nadeln. Nach 24 Std. gehen auch diese nicht selten in diejenigen Formen über, welche für das Tribromphenol charakteristisch sind, wenn es langsam aus stark verdünnten Lösungen krystallisirt. Die Krystalle bilden dann lange Nadeln oder Tafeln, an beiden Enden zugespitzt und sehr oft in der Mitte mit einem Kreuz oder einem liegenden $\times$ versehen, welches ihnen ein höchst eigenthümliches Aussehen verleiht, das gleichzeitig an Benzoësäure und phosphorsaure Ammoniakmagnesia erinnert.

Als Grenze für die Entdeckung des Phenols mit Landolt's Reaction kann $\frac{1}{60000}$ angegeben werden. Der Niederschlag von Tribromphenol bildet sich jedoch bei dieser Verdünnung erst nach längerer Zeit, z. B. nach 24 Std., aber andererseits weist die mikroskopische Untersuchung des Präcipitats gerade hier die schönsten und am meisten charakteristischen Krystallformen auf. Unstreitig ist diese Phenolreaction

eine der einfachsten und empfindlichsten, weit besser als die vorher erwähnten, und ausserdem bietet dieselbe einen andern, sehr wesentlichen Vorthail darin, dass die Beschaffenheit und die Menge des Niederschlages bei einiger Uebung eine approximative Schätzung des grösseren oder geringeren Phenolgehalts der Lösungen gestattet.

V. Phenolreaction mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und einer Spur salpetriger Säure.

In Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. B. XI. p. 173 hat Plugge eine neue Phenolreaction mitgetheilt. Die Ausführung wird nicht im Detail angegeben, sondern nur bemerkt, dass wenn Carbolsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gekocht werde, die Flüssigkeit sich intensiv roth färbe, wobei jedoch die Anwesenheit einer Spur salpetriger Säure nothwendig sei, aber ja nicht mehr, weil sonst die Reaction wieder undeutlich werde. Ich habe diese Reaction auf die Weise angestellt, dass ich die Carbolsäurelösung mit wenig salpetersaurem Quecksilberoxydul kochte und hierauf eine Spur salpetriger Säure hinzufügte, sei es als Untersalpetersäure mit Wasser, sei es als geringe Menge salpetrigsaures Kali, welches dazu sich zweckmässiger eignete. Phenollösungen von $\frac{1}{5000}$ gaben eine rothe Flüssigkeit, mit $\frac{1}{10000}$ wurde nur eine gelbrothe Farbe erhalten, während $\frac{1}{15000}$ und $\frac{1}{20000}$ nur unsichere und zweideutige Reactionen lieferten. Plugge giebt an, eine sehr deutliche Farbe bei $\frac{1}{60000}$ und hin und wieder noch eine bemerkbare bei $\frac{1}{200000}$ erhalten zu haben. Die von mir angewendete salpetersaure Quecksilberoxydul-lösung war aus reinem salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches frei von Oxyd war, bereitet und lange mit metallischem Quecksilber am Boden der Flasche aufbewahrt. Eine grössere Empfindlichkeit als circa $\frac{1}{15000}$ gelang mir niemals zu constatiren und selbst bei grösserem Phenolgehalt der Lösung missglückte die Reaction öfters.

VI. Phenolreaction mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und einer Spur salpetriger Säure.

Diese Reaction habe ich als eine vorzüglich gute erkannt. Ich wende sie auf fast dieselbe Weise an, wie L. Meyer Hoffmann's Reaction auf Tyrosin, so nämlich, dass die Phenollösung mit möglichst neutraler salpetersaurer Quecksilberoxydlösung (wie solche zum Titiren des Harnstoffs angewendet wird, und frei von salpetriger Säure) gekocht und dann mit einer sehr verdünnten Lösung rauchender Salpetersäure oder salpetrigsauren Kalis, welche vorsichtig und tropfenweise hinzugefügt wird, versetzt wird. Beim Kochen reducirt sich ein Theil des Oxyds zu Oxydul, indem die Flüssigkeit, welche vorher kaum eine Spur Oxydul bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zeigt, später durch letztere nicht unbedeutend gefällt wird.

Für jeden Versuch wurden etwa 20 Ccm. Phenollösung benutzt und bei $\frac{1}{5000}$ Phenol ein geringer Niederschlag und eine äusserst schöne intensiv rothe Flüssigkeit, deren Farbe Himbeersaft am ähnlichsten war, erhalten. Lösungen von 1 Th. Phenol auf 5000, 20000 und 30000 Th. Wasser gaben insgesamt sofort schöne, intensiv rothe Flüssigkeit. Bei den Verdünnungen von $\frac{1}{40000}$ — $\frac{1}{60000}$ wurde anfangs eine schwach rothe Flüssigkeit erhalten, welche jedoch nach 5 Min. sich schön hellroth färbte. Eine Verdünnung von $\frac{1}{80000}$ und $\frac{1}{100000}$ nahm anfangs keine Färbung an, wurde aber 5 Min. nach dem Kochen schön rosa. 1 Th. Phenol auf 150000 und 200000 Wasser gab keine Reaction bei Zusatz von Untersalpetersäure, wohl aber mit salpetrigsaurem Kali und dürfte eine Verdünnung von $\frac{1}{200000}$ die Grenze für die Empfindlichkeit dieser Reaction sein.

VII. Phenolreaction mit Millon's Reagens.

Die ausserordentlich gute und in noch höherem Grade empfindliche Reaction auf Phenol, welche ich zufällig bei einem Versuche mit Millon's Reagens auffand, ist, wie bemerkt, die Veranlassung zu den oben mitgetheilten Vergleichen der

relativen Empfindlichkeit der einzelnen Carbolsäurereactionen gewesen. Zuvörderst muss jedoch bemerkt werden, dass dazu ein Millon's Reagens benutzt wurde, welches durch Lösen von Quecksilber in gewöhnlicher rauchender Salpetersäure in der Wärme und Verdünnung der Lösung mit 2 Volumen Wasser nach der dafür in Hoppe-Seyler's Handbuch der physiol. und pathol. chem. Analyse gegebenen Vorschrift bereitet war. Das Reagens war nicht ausdrücklich zu diesem Zwecke bereitet, sondern fand sich fertig vor und ausserdem waren noch zwei andere Flaschen mit demselben Reagens, das jedoch bei einer andern Gelegenheit bereitet war, vorhanden, welche sich im Uebrigen ebenfalls als brauchbar erwiesen. Das am mindesten saure von diesen Reagentien, welches nach starker Verdünnung mit Wasser beim Kochen am leichtesten basisches Salz absetzte, schien übrigens um ein Geringes empfindlicher als die beiden andern zu sein.

Zu jedem Versuche werden etwa 20 Ccm. Phenollösung benutzt, welche man mit 5—10 Tr. von Millon's Reagens versetzt und hierauf ordentlich kocht, wobei gewöhnlich sich eine gelbweisse Trübung von basischem Salz bildet, die jedoch auch bloss mit Wasser und ohne Phenol entsteht. Der siedend heissen Mischung setzt man vorsichtig und tropfenweise so viel Salpetersäure zu, wie zur Auflösung des Niederschlages nothwendig ist. Hierbei nimmt die Mischung eine schön rothe Farbe an, welche nach kurzer Zeit noch intensiver wird. Die Reaction ist in ihrer Ausführung sehr einfach und misslingt niemals; etwas mehr oder weniger von Millon's Reagens bedeutet wenig. Nur ein grosser Ueberschuss Salpetersäure muss vermieden werden. Die rothe Farbe der Flüssigkeit ist sehr intensiv und hält sich unverändert mehrere Tage.

In Hinsicht auf Einfachheit und Sicherheit der Ausführung und noch mehr im Bezug auf ihre Empfindlichkeit übertrifft diese Reaction alle andern. So bekommt man z. B. bei Verdünnung von 1 Th. Phenol mit 50000, 100000 und 200000 dest. Wasser und bei Anwendung von etwa nur 20 Ccm. eine schöne rothe Flüssigkeit. Bei Verdünnungen von $\frac{1}{2} 50000$,

$\frac{1}{300000}$ und $\frac{1}{400000}$ wird die Mischung etwas schwächer, aber nichts destoweniger intensiv und permanent roth gefärbt. 1 Th. Phenol auf 500000 und 600000 Wasser wird zwar auf der Stelle wenig gefärbt, nimmt aber in 10—15 Min. eine schöne, wenn auch nicht sehr intensive rothe Farbe an. Bei Verdünnung von $\frac{1}{800000}$ und $\frac{1}{1000000}$ wurde in einer Viertelstunde eine deutliche und sichere Reaction erhalten, so dass die rothe Farbe nicht bloss der Länge nach, sondern auch quer durch die Proberöhre deutlich erkannt werden konnte. Die Grenze für die Empfindlichkeit der Reaction scheint, wenn man etwa 20 Ccm. zur Prüfung verwendet, erst bei der Verdünnung von $\frac{1}{2000000}$ zu sein, so dass also damit etwa $\frac{1}{100}$ Mgm. oder $\frac{6}{1000}$ Gran Phenol nachweisbar ist.

Empfindlichkeit und Einfachheit der Reaction lassen gewiss nichts zu wünschen übrig. Was aber andererseits die Sicherheit der Reaction als specielles Kriterium für Phenol anlangt, so geben bekanntlich verschiedene andere Substanzen mit Millon's Reagens eine ähnlich rothe Farbe. Indessen ist sowohl diese Frage wie die damit in Verbindung stehende, auf welche Weise Phenol am zweckmässigsten nachgewiesen wird, wenn dasselbe mit anderen Körpern gemischt ist, nicht Gegenstand der gegenwärtigen Untersuchung.

Salicylsäurereactionen.

1 Gramm der besten Salicylsäure des Handels, sogenannte sublimirte Salicylsäure, rein weiss und aus kleinen, feinen, glänzenden Krystallnadeln bestehend, ausserdem von höchst unbedeutendem Geruch, wurde im warmen Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. Durch weitere Verdünnung mit mehr destillirtem Wasser wurden hierauf Lösungen von der angegebenen Stärke bereitet und davon zu den verschiedenen Versuchen etwa 20 Ccm. jedesmal benutzt. Die besten der vorher erwähnten Phenolreactionen, nämlich die Proben mit I., II., IV., VII. wurden auf die vorhin angegebene Weise ausgeführt und lieferten folgendes Resultat:

Reaction II. oder Erwärmen einer Mischung von Salicylsäure mit Ammoniak und wenig unterchlorigsaurem Natron,

schlag constant fehl. Blaue oder grüne Farbe konnte selbst nicht bei solcher Concentration erhalten werden, dass die Lösung einen Th. Salicylsäure in 1000 Th. Wasser enthielt.

Reaction IV. oder Herstellung von Tribromphenol gelang dagegen mit Salicylsäure beinahe eben so vortrefflich wie mit Phenol, und bei der mikroskopischen Untersuchung boten die Krystalle desselben das charakteristische Aussehn. Die einzige bemerkenswerthe Verschiedenheit zwischen Phenol und Salicylsäure schien eine etwas geringere Reactionsempfindlichkeit in Bezug auf letztere zu sein. Bei Versuchen mit $\frac{1}{10000}$ Salicylsäure wurde mit Bromwasser nur eine milchige oder trübe Mischung erhalten, welche nach 5 Min. von einer Menge schön glänzender, kleiner Krystalle ersetzt wurde. Eine Lösung von $\frac{1}{20000}$ wurde wenig trüb und setzte in 5 Minuten kleine Körner von krystallinischem Ansehn ab. Bei $\frac{1}{30000}$ Salicylsäure bewirkte Bromwasser keine sichtbare Veränderung, doch trat auch ziemlich rasch ein ähnliches Präcipitat wie in dem oben angeführten Versuche ein. Bei Verdünnungen von $\frac{1}{40000}$ und $\frac{1}{50000}$ wurden weder Niederschläge noch mikroskopische Krystalle erhalten.

Reaction VII. oder Kochen mit Millon's Reagens und Zusatz von wenig Salpetersäure gelang ebenso wohl mit Salicylsäure wie mit Phenol. Dieselbe rothe Farbe trat auch bei einer Verdünnung von 1 Th. Salicylsäure mit 1 Million Th. Wasser ein und selbst hier schien die Grenze für die Empfindlichkeit der Reaction noch nicht erreicht zu sein.

Reaction I. oder Entstehen einer dauerhaften Violettfärbung durch Zusatz von sehr wenig Eisenchloridlösung gelang mit Salicylsäure vortrefflich und besser als mit Phenol. Die Reaction ist übrigens sehr einfach und missglückt auch bei grossen Verdünnungen nicht, wenn nur sehr wenig ($\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ Tr.) Eisenchloridlösung gebraucht wird. Die violette Farbe ist sehr dauerhaft und hält sich mehrere Tage, wenn die Salicylsäure nicht zu sehr verdünnt ist, z. B. $\frac{1}{30000}$. Diese Reaction mit Eisenchlorid ist für Phenol wenig empfindlich und gewöhnlich wird schon eine Verdünnung von $\frac{1}{2000}$ als Grenze bezeichnet, während ich dieselbe erst bei $\frac{1}{3000}$ fand. Dieselbe

Reaction ist dagegen für Salicylsäure so empfindlich und gleichzeitig momentan, dass man sofort bei Zusatz von Eisenchlorid und Umschütteln eine intensiv violette Farbe bei Verdünnungen von $\frac{1}{100000}$ bekommt. Hin und wieder geben auch Verdünnungen von $\frac{1}{800000}$ und 1 Millionstel eine allerdings schwache, aber sichere und sehr leicht zu erkennende violette Farbe, selbst wenn die Reaction nur mit 20 — 30 Ccm. Lösung ausgeführt wird. Die Eisenchloridreaction ist somit für Salicylsäure ebenso empfindlich wie die Reaction mit Millon's Reagens und sehr brauchbar zur Unterscheidung von Phenol und Salicylsäure in verdünnten Lösungen.

Dass die mitgetheilten Reactionen auf Phenol und besonders die allerempfindlichste mit Millon's Reagens auch in practischer Beziehung, z. B. bei dem Aufsuchen von den phenolbildenden Substanzen im Urin und Blut u. s. w., von Nutzen sein können, werde ich bei einer späteren Gelegenheit nachweisen und will hier nur bemerken, dass man nach Zusatz von Schwefelsäure zu 100 — 200 Ccm. Menschenharn, Pferdeblutserum und Pferde- und Ochsenblut ein Destillat erhält, welches mit Millon's Reagens schöne und ziemlich starke Phenolreaction giebt, obschon die Menge der Carbonsäure so gering ist, dass der unmittelbare Nachweis derselben mit andern Reagentien nicht gelingt.

Ueber die Fabrikation des Methyläthers.

Von Tellier. *)

Der Methyläther = C^2H^6O wurde (1834) von Dumas und Peligot bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Methylalkohol (Holzgeist) entdeckt. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, bei $-30^{\circ}C$. unter gewöhnlichem Luft-

*) Der Verfasser bereitet den Methyläther im Grossen in einer Fabrik zu Autcuil zu verschiedenen Zwecken, namentlich zur Fabrikation von Eis und zur Conservirung des Fleisches. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. t. XIX. p. 438.*)